

Kristallchemische Untersuchungen in Systemen (Ti, Nb, Ta, Mo, W) — (As, Sb)

Von

H. Boller und H. Nowotny

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 30. Juni 1964)

Legierungen aus den Systemen Mo—As und W—As werden röntgenographisch untersucht. Die Kristallstrukturen von MoAs und Mo_5As_4 werden bestimmt. MoAs kristallisiert im B31-Typ, Mo_5As_4 und die dazu isotypen Verbindungen $(Ti_{0,4}W_{0,6})_5As_4$; Nb_5Sb_4 und Ta_5Sb_4 gehören zu einer Ti_5Te_4 -artigen Struktur.

Einleitung

In Fortführung früherer Arbeiten^{1, 2} über Phosphide und Arsenide waren die Systeme Mo—As und W—As von Interesse, da den gut untersuchten Siliciden und Germaniden ähnliche strukturchemische Baulemente bei den Arseniden bisher selten beobachtet worden waren. Derartige Beziehungen schienen bei den genannten Systemen nicht ausgeschlossen. Es finden sich in der Literatur verhältnismäßig wenig Angaben über diese beiden Zweistoffe. *Guerler*³ sowie *Heinerth* und *Biltz*⁴ beschrieben die Verbindungen MoAs₂ und WAs₂. *Andrieux* und *Weiss*⁵ berichteten über die Darstellung von MoAs und WAs auf elektrolytischem Wege.

Probenherstellung und experimentelle Technik

Folgende Ausgangskomponenten wurden eingesetzt: Titan bzw. Titanhydrid von Metals Hydride, USA; Molybdän und Wolfram der Metallwerk Plansee A. G., Reutte/Tirol; Niob und Tantal von H. C. Starck, Goslar; reines Arsen.

¹ *H. Boller und E. Parthé*, Acta Crystallogr. **16**, 1095 (1963).

² *H. Nowotny, R. Funk und J. Pestl*, Mh. Chem. **82**, 513 (1951).

³ *W. Guerler*, Z. Metallkde. **15**, 151 (1923).

⁴ *E. Heinerth und W. Biltz*, Z. anorg. allgem. Chem. **198**, 171 (1931).

⁵ *J. L. Andrieux und G. Weiss*, Bull. Soc. Chim. France **1948**, 598.

Die gut vermischten Ausgangsstoffe wurden in evakuierten Quarzröhren eingeschmolzen und bei 700 und 1100°C zwischen 48 und 300 Stdn. geäugt. Gelegentlich wurden sehr geringe Mengen Jod als Mineralisator zugesetzt. Diese Arbeitsweise ergab meist gut kristallisierte Legierungen, insbesondere bei arsenreichen Proben. Ein Angriff auf das Quarzrohr konnte nicht beobachtet werden.

Die röntgenographische Untersuchung erfolgte durch Pulveraufnahmen (Film und Diffraktometer). Die Berechnung der Röntgenintensitäten wurde mit einem Burroughs Datatron durchgeführt.

Das System Mo—As

Bei 59—51 At% Mo tritt das charakteristische Pulverdiagramm einer Kristallart auf, deren chemische Formel sich als Mo_5As_4 festlegen ließ. Diese Phase ist das metallreichste Molybdänarsenid. Daran schließt sich bei 50 At% Mo die Verbindung MoAs an, die im B 31-Typ kristallisiert, wie die Auswertung des Pulverdiagramms erkennen lässt (Tab. 1). Die Gitterkonstanten sind:

$$a = 5,98_9 \text{ \AA}$$

$$b = 3,36_8 \text{ \AA}$$

$$c = 6,41_7 \text{ \AA}$$

Tabelle 1. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme von MoAs mit B 31-Typ (CrK α -Strahlung)

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$ berechnet	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$ beobachtet	Intensität berechnet	Intensität beobachtet
(101)	684	—	0,5	—
(002)	1275	—	2	—
(200)	1463	1465	16	—
(011)	1475	4	—	s
(102)	1640	1641	11	s
(201)	1782	—	2	—
(111)	1841	1840	26	ms
(210)	2620	2622	5	s
(202)	2738	2738	21	m
(112)	2797	2803	22	m ⁺
(211)	2939	2934	40	mst
(103)	3234	3233	10	s
(301)	3611	3614	9	s
(212)	3894	3900	2	ss
(013)	4024	4029	15	s
(203)	4931	—	2	—
(113)	4390	—	0,5	—
(302)	4567	—	0	—
(020)	4627	4633	12	s ⁺
(311)	4768	—	1	—
(004)	5098	—	0	—
(121)	5311	—	0	—

Fortsetzung von Tabelle 1

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$ berechnet	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$ beobachtet	Intensität berechnet	Intensität beobachtet
(104)	5464	—	3	—
(213)	5488	—	0	—
(312)	5724	—	0	—
(400)	5853	—	0	—
(022)	5901	5885	3,5	ss
(220)	6090	—	1	—
(303) {	6160	6168	2,9 {	—
(401) {	6172	—	0,6 {	s—
(122)	6267	6267	3	ss
(221)	6409	—	0,5	—
(204)	6561	—	0,5	—
(114)	6621	6619	6	s
(410)	7010	7018	4	sss
(411)	7338	7324	12	ms
(222)	7365	7371	18	m
(214)	7718	—	0	—
(123)	7860	7861	12	ms
(321)	8238	8234	15	m
(412)	8284	8280	4	ss diffus
(105)	8332	8333	11	s diff.
(304)	8390	—	1	—
(403)	8721	8720	5	ss diff.
(223)	8958	8961	5	s diff.
(015)	9123	9126	6	ms
(322)	9194	—	2	—
(205)	9429	—	3	—
(501)	9464	—	2	—
(115)	9488	9471	5	ss diff.
(314)	9547	9561	100	st

Mit den freien Parametern $x_{\text{Mo}} = 0,000$, $z_{\text{Mo}} = 0,197$,
 $x_{\text{As}} = 0,190$, $z_{\text{As}} = 0,570$

ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen geschätzten und berechneten Intensitäten. Weder Mo_3As_4 noch MoAs besitzen einen merklichen homogenen Bereich.

Die arsenreiche Seite des Systems ist wesentlich komplexer. Dies betrifft sowohl die Strukturen der beobachteten Verbindungen als auch die Abhängigkeit ihres Auftretens von der Temperaturbehandlung. So existiert bei 50—47 At% Mo eine Kristallart, die offensichtlich nur bei niedriger Temperatur (700°C) beständig ist. Sie besitzt ein stark hervortretendes Liniensystem, das entsprechend einer pseudokubischen innenzentrierten Unterzelle mit der ungefähren Gitterkonstante $a \approx 4,85\text{\AA}$ indiziert werden kann. Daneben zeigt das Muster noch eine große Menge schwacher Reflexe. Diese Verbindung wurde in einheitlicher Form bei

einer Zusammensetzung von 49 At% Mo und einer Reaktionstemperatur von 700°C (300 Stdn.) erhalten. Glühen dieser Probe bei 1100°C (60 Stdn.) brachte das Röntgenmuster dieser Kristallart zum vollständigen Verschwinden. Statt dessen lag ein Gemisch von MoAs und der benachbarten arsenreicherer Phase vor. Letztere tritt bei einer Zusammensetzung von 47—44 At% Mo einigermaßen einheitlich auf ($\sim \text{Mo}_4\text{As}_5$) und lässt sich auf Grund von Einkristalluntersuchungen monoklin indizieren. Im Bereich von 42—33 At% Mo findet man eine weitere, offensichtlich orthorhombische Kristallart, die zweifellos dem in der Literatur^{3, 4} erwähnten MoAs_2 entspricht. Sie könnte allerdings auch eine etwas metallreichere Zusammensetzung haben. Über diesen arsenreicherer Teil des Systems wird später ausführlicher berichtet werden.

Das System W—As

Zum Unterschied vom homologen Zweistoff Mo—As tritt hier eine metallreichere Kristallart der ungefährnen Zusammensetzung W_2As auf. Diese Phase konnte allerdings nie frei von Wolfram erhalten werden. Dagegen existieren die zu Mo_5As_4 und MoAs analogen Verbindungen offensichtlich nicht. Statt dessen findet man immer ein komplexes Muster, das der monoklinen Phase ($\sim \text{Mo}_4\text{As}_5$) im System Mo—As entspricht. Eine Weissenberg-Aufnahme eines Einkristalles dieser Verbindung lässt sich entsprechend einer monoklinen Zelle mit den Abmessungen $a = 7,99$, $b = 3,28$, $c = 6,88 \text{ \AA}$, $\beta = 99^\circ 12'$ indizieren. Bei höheren Arsengehalten (42—33 At% W) tritt ferner ein zu „ MoAs_2 “ analoges Muster auf, das auf Isotypie hinweist. Diese Phase ist jedoch nur bei tiefer Temperatur stabil. Überhaupt erweisen sich sämtliche Wolframarsenide als thermisch wesentlich instabiler als die homologen Molybdänarsenide. Sie besitzen bei 1200°C bereits einen beträchtlichen Zersetzungsdruk.

Wenngleich die zu Mo_5As_4 analoge Verbindung im binären Bereich W—As fehlt, konnte sie doch im ternären System Ti—W—As bei der ungefährnen Zusammensetzung $(\text{Ti}_{0,4}\text{W}_{0,6})_5\text{As}_4$ erhalten werden. Die Phase hat bemerkenswerterweise keinen merklichen homogenen Bereich bezüglich eines der Partner.

Untersuchung in den Systemen Mo—Sb und W—Sb

Es wurde nur der Bereich von 100—50 At% T-Metall* stichprobenweise untersucht. Dabei konnte unter den gewählten Bedingungen keine zu den Arseniden isotype Verbindung beobachtet werden. Antimon reagiert mit Molybdän und Wolfram nur träge.

* T = Übergangsmetall, M = Metametall.

Die Verbindungen Nb_5Sb_4 und Ta_5Sb_4

In den binären Systemen Nb—Sb und Ta—Sb treten bei 55 At% T-Metall Pulverdiagramme auf, die sofort Isotypie mit Mo_5As_4 erkennen lassen. Die tantalhaltigen Proben waren nicht völlig homogen. Auch Nb_5Sb_4 und Ta_5Sb_4 besitzen keinen homogenen Bereich.

Die Kristallstruktur der T_5M_4 -Phasen

Da es bisher nicht gelang, Einkristalle von hinreichender Größe zu gewinnen, wurde eine Strukturbestimmung an Hand der Pulverdiagramme versucht. Diese lassen sich tetragonal indizieren. Die Gitterkonstanten der isotypen Verbindungen Mo_5As_4 , $(Ti, W)_5As_4$, Nb_5Sb_4 und Ta_5Sb_4 sind in Tab. 2 gegeben. Es konnten nur solche Reflexe beobachtet wer-

Tabelle 2. Vertreter mit Ti_5Te_4 -artiger Struktur

	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
Mo_5As_4	9,600	3,278	0,341
$(W, Ti)_5As_4$	9,572	3,306	0,345
Nb_5Sb_4	10,315	3,572	0,346
Ta_5Sb_4	10,234	3,543	0,346
Ti_5Te_4	10,164	3,772	0,3711
V_5S_4	—	—	—
V_5Se_4	9,294	3,417	0,3677
Nb_5Se_4	9,871	3,453	0,3498
Nb_5Te_4	10,231	3,7194	0,3635

den, für welche gilt: $h + k + l = 2n$. Damit sind folgende Raumgruppen möglich: S_4^2 , C_4^5 , C_{4h}^5 , D_{2d}^9 , D_{2d}^{11} , C_{4v}^9 , D_4^9 , D_{4h}^7 . Aus dem Zellvolumen ergibt sich ein möglicher Zellinhalt von 18—21 Atomen. Unter der Einschränkung, daß entlang der *c*-Achse nicht zwei Atome übereinander liegen können, kommt man zu $Z = 18$, das entspricht zwei Formeleinheiten T_5M_4 . Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Existenzbereich dieser Phasen. Demnach verteilen sich die Molybdänatome auf eine 2zählige und eine 8zählige und die Arsenatome auf eine 8zählige Punktlage. Die Abmessungen der *c*-Achse, sowie das ungefähr konstante Verhältnis der Intensitäten der $(hk0)$ - und $(hk2)$ -Reflexe legen nahe, daß sich alle Molybdän- und Arsenatome in $z = 0$ und $z = \frac{1}{2}$ befinden. Nach einer Durchsicht der nun noch möglichen Punktlagen verbleibt lediglich die Raumgruppe $C_{4h}^5 \cdot I\ 4/m$ mit den Punktlagen:

Mo I : 2(a) 000

Mo II: 8(h) $xy0$

As : 8(h) $xy0$

Die Berücksichtigung der Atomradien und der beobachteten Intensitäten führt auf zwei mögliche Modelle:

Modell I

$$\begin{aligned}x_{\text{Mo}}^* &= 0,310, \quad y_{\text{Mo}} = 0,370 \\x_{\text{As}} &= 0,050, \quad y_{\text{As}} = 0,270\end{aligned}$$

Modell II

$$\begin{aligned}x_{\text{Mo}} &= 0,305, \quad y_{\text{Mo}} = 0,050 \\x_{\text{As}} &= 0,390, \quad y_{\text{As}} = 0,320\end{aligned}$$

Modell I entspricht dem Ti_5Te_4 -Typ⁶. Modell II unterscheidet sich im Prinzip dadurch, daß die Atompositionen des 8zähligen Molybdäns und des Arsens vertauscht sind.

Es wurde erhebliche Mühe aufgewendet, nach der Trial- und Error-Methode zwischen den beiden Modellen zu unterscheiden. Diese Aufgabe ist hier dadurch wesentlich erschwert, daß die Streuamplituden der beteiligten Elemente nicht sehr verschieden sind. Außerdem sind die freien Parameter nicht separierbar und die Reflexe stellen die Summen von einander verschiedener (hkl) - und (khl) -Reflexe dar. Für Mo_5As_4 ließ sich jedenfalls keine Entscheidung herbeiführen, wie Tab. 3 zeigt.

Tabelle 3. Auswertung und Intensitätsvergleich einer Diffraktometeraufnahme von Mo_5As_4 (CuK α -Strahlung)

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$ beobachtet	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$ berechnet	Intensität gemessen	Intensität berechnet für Ti_5Te_4 -Typ		$B = 1,13 \cdot 10^{-16}$ cm
				$x_{\text{Mo}} = 0,310$	$x_{\text{As}} = 0,050$	
(110)	129	129	28	65	14	
(200)	259	258	3	8	2	
(220)	518	516	8	7	13	
(101)	—	618	0	0	0	
(310)	647	645	2	1	4	
(211)	875	877	37	33	33	
(400)	—	1032	0	0	0	
(301)	1135	1133	90	100	96	
(330)	1163	1161	27	28	25	
(420)	1294	1290	62	39	42	
(321)	1394	1391	18	24	9	
(411)	1651	1649	28	46	31	
(510)	1677	1677	10	9	5	
(440)	—	2063	0	0	0	
(431) (501)	2966	2165	2	1	3	
(002)	2213	2212	11	16	14	
(530)	2294	2292	7	12	3	
(600)	—	2321	0	0	0	

* Die hier angegebenen Atomparameter sind die endgültigen, nach der Trial-and-Error-Methode ermittelten.

⁶ F. Grønvold, A. Kjekshus und F. Raaum, Acta Crystallogr. **14**, 930 (1961).

Fortsetzung von Tabelle 3

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$ beobachtet	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$ berechnet	Intensität gemessen	Intensität berechnet für Ti_3Te_4 -Typ	
				$x_{Mo} = 0,310$ $x_{As} = 0,050$ $y_{Mo} = 0,370$ $y_{As} = 0,270$ $B = 1,13 \cdot 10^{-16}$ cm	$x_{Mo} = 0,305$ $x_{As} = 0,390$ $y_{Mo} = 0,050$ $y_{As} = 0,320$ $B = 1,13 \cdot 10^{-16}$ cm
(112)	—	2341	0	2	0
(521)	2422	2423	6	5	4
(202)	—	2470	0	0	0
(620)	2586	2579	10	7	7
(222)	—	2728	0	1	2
(312)	—	2857	0	0	1
(611)	2942	2939	2	3	3
(541)	3200	3197	10	8	9
(550) (710)	3222	3224	8	9	9
(402)	—	3244	0	0	0
(640)	—	3353	0	0	0
(332)	3373	3373	5	9	8
(631)	—	3455	0	2	2
(422)	3502	3502	13	14	14
(701)	—	3713	0	0	0
(730)	—	3740	0	0	0
(512)	3889	3889	3	4	3
(721)	3973	3971	14	14	17
(800)	—	4127	0	0	0
(442)	—	4276	0	0	0
(820)	4390	4385	1	1	0
(532)	4423	4425	3	7	1
(651)	4488	4486	7	10	9
(602)	—	4534	0	0	0

Tabelle 4. Auswertung und Intensitätsvergleich einer Diffraktometeraufnahme von Nb_5Sb_4 (CuK α -Strahlung)

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$ beobachtet	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$ berechnet	Intensität gemessen	Intensität berechnet für Ti_3Te_4 -Typ	
				$x_{Nb} = 0,305$ $x_{Sb} = 0,055$ $y_{Nb} = 0,365$ $y_{Sb} = 0,285$	$x_{Nb} = 0,290$ $x_{Sb} = 0,375$ $y_{Nb} = 0,060$ $y_{Sb} = 0,315$
(110)	111	112	8	11	30
(200)	225	223	3	8	6
(220)	447	447	25	13	6
(101)	—	522	0	3	1
(310)	559	559	3	4	0
(211)	746	745	27	46	39
(400)	—	894	0	3	0
(301)	969	969	90	100	100

Fortsetzung von Tabelle 4

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$ beobachtet	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$ berechnet	Intensität gemessen	Intensität berechnet für	Intensität berechnet für
				Ti_5Te_4 -Typ	
(330)	1007	1005	54	$x_{Nb} = 0,305$ $x_{Sb} = 0,055$ $y_{Nb} = 0,365$ $y_{Sb} = 0,285$	$x_{Nb} = 0,290$ $x_{Sb} = 0,375$ $y_{Nb} = 0,060$ $y_{Sb} = 0,315$
(420)	1117	1117	68	41	71
(321)	1192	1192	7	13	14
(411)	1415	1415	28	34	40
(510)	1452	1452	16	13	6
(440)	1787	1787	3	0	1
(431) 501)	1863	1862	21	30	22
(002)	1863	1863	13	13	7
(530)		1898	1899	0	0
(112)	—	1975	0	0	0
(600)	—	2011	0	0	0
(521)	2089	2086	7	9	4
(202)	2086	2086	12	7	11
(620)		2235	2234	2	1
(222)	2314	2310	0	1	0
(312)	—	2422	0	0	1
(611)	—	2532	0	0	1
(541)	2755	2756	13	10	11
(402)	2755	2757	13	10	11
(550) (710)		2794	14	9	11
(332)	2869	2868	9	10	10
(640)	2903	2904	4	1	1
(631)	2985	2979	15	18	22
(422)		2980	0	0	0
(701)	—	3203	0	0	0
(730)	—	3239	0	0	0
(512)	3320	3315	3	7	3
(721)	3425	3426	25	22	23
(800)	3575	3574	1	1	0
(442)	—	3650	0	0	0
(532)	3767	3762	3	8	5
(820)	3792	3798	2	3	0
(651)	3875	3873	16	10	16
(602)		3874	0	0	0
(660)	—	4021	0	0	0

Der Intensitätsvergleich bei der Verbindung Nb_5Sb_4 spricht für den Ti_5Te_4 -Typ (Tab. 4). Vor allem das immer schwächere Hervortreten des (220)-Reflexes in der isotypen Reihe $Nb_5Sb_4—Mo_5As_4—(W, Ti)_5As_4$ weist auf diesen Typ. Jedoch lässt sich das zweite Modell nicht mit Sicherheit ausschließen. Tab. 5 und 6 geben die Auswertung von Pulveraufnahmen der Phasen $(W, Ti)_5As_4$ und Ta_5Sb_4 auf Grund des Ti_5Te_4 -Typs.

Tabelle 5. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme von $(\text{Ti}_{0,4}\text{W}_{0,6})_5\text{As}_4$ (CrK α -Strahlung)

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$	Intensität beobachtet	Intensität berechnet	
	beobachtet	berechnet		$x_{\text{Ti}}, w = 0,310$	$y_{\text{Ti}}, w = 0,370$
				$x_{\text{As}} = 0,050$	$y_{\text{As}} = 0,270$
(110)	290	286	m		82
(200)	572	573	ss		7
(220)	—	1145	—		3
(101)	—	1344	—		0
(310)	1442	1432	ss		3
(211)	1922	1917	m		33
(400)	—	2291	—		0
(301)	2490	2489	st		100
(330)	2586	2578	ms		29
(420)	2873	2864	m		39
(321)	3062	3062	ms		23
(411)	3642	3636	m		43
(510)	3731	3723	s		9
(440)	—	4583	—		1
(431) (501)	—	4781	—		0
(002)	4802	4802	ms		18
(530)	4869	4869	s		12
(112)	5087	5088	ss		4
(600)	—	5156	—		1
(521)	5350	5354	s		5
(202)	—	5375	—		1
(620)	5730	5728	ms		11
(222)	—	5947	—		0
(312)	—	6234	—		0
(611)	—	6499	—		1
(541)	7073	7072	m		21
(402)	7090	7093	—		0
(550) (710)	7170	7161	ms		19
(332)	7376	7380	m		22
(640)	—	7447	—		2
(631) {	7659	7645	mst		37
(422) {	—	7666	—		
(701)	—	8217	—		0
(730)	—	8306	—		0
(512)	8527	8526	ms		16
(721)	8794	8791	st		64
(800)	—	9165	—		0
(442)	—	9385	—		5

Diskussion der Ergebnisse

Der Ti_5Te_4 -Typ stellt eine relativ dicht gepackte Struktur dar mit hohen Koordinationszahlen (14 bzw. 12) um das Metallatom. Die Zahl der As(Sb)—As(Sb)-Kontakte ist klein (2) und diese sind relativ weit entfernt (3,3 bzw. 3,5 Å).

Tabelle 6. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme von Ta_5Sb_4 (CrK α -Strahlung)

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$	Intensität beobachtet	Intensität berechnet	
	beobachtet	berechnet		$x_{Ta} = 0,305$	$y_{Ta} = 0,365$
				$x_{Sb} = 0,055$	$y_{Sb} = 0,285$
(110)	250	251	m	48	
(200)	498	501	ss	12	
(220)	—	1002	—	1	
(101)	—	1171	—	0	
(310)	—	1253	—	0	
(211)	1673	1672	m	42	
(400)	—	2004	—	0	
(301)	2175	2173	st	100	
(330)	2255	2255	m	29	
(420)	2508	2506	mst	43	
(321)	2675	2674	s	20	
(411)	3176	3175	m	32	
(510)	3257	3257	s	12	
(440)	—	4009	—	0	
(431) (501) {	4183	4177	ms	21	
(002) }	—	4181	—		
(530)	4261	4259	s	10	
(112)	4434	4432	sss	2	
(600)	—	4510	—	1	
(521) {	4686	4678	s	8	
(202) {	—	4682	—		
(620)	5017	5011	ms ⁺	11	
(222)	—	5183	—	0	
(312)	—	5434	—	0	
(611)	5686	5680	ss	5	
(541) {	6184	6182	st	18	
(402) {	—	6185	—		
(550) (710)	6260	6264	ms	10	
(332)	6436	6436	m diff.	17	
(640)	—	6514	—	0	
(631) {	6685	6683	st	23	
(422) {	—	6687	—		
(701)	—	7184	—	0	
(730)	—	7266	—	0	
(512)	7439	7438	s	13	
(721)	7686	7685	st	44	
(800)	—	8018	—	0	
(442)	—	8190	—	0	
(532)	8448	8440	s	20	
(820)	8511	8519	ss	8	
(651) {	8692	8687	st	42	
(602) {	—	8691	—		
(660)	9024	9020	sss	4	

Allerdings sei bemerkt, daß der Strukturvorschlag Modell II gegenüber dem Ti_5Te_4 -Typ (Modell I) dadurch ausgezeichnet ist, daß sich quadratische As_4 -Gruppen bilden. Solche Baugruppen treten gelegentlich bei den Arseniden auf. Im Modell I (Ti_5Te_4 -Typ) fällt die eigenartige Umgebung des $As(Sb)$ -Atoms auf. Diese macht sich bei den Telluriden weniger bemerkbar, da hier die Kettenbildung $—Te—Te—$ bekannt ist. Umgekehrt tritt bei Vorschlag Modell II ein quadratisches, basiszentriertes Metallprisma auf, welches für viele $T—M$ -Phasen (vgl. etwa den Mn_3As - oder Cu_2Sb -Typ) charakteristisch ist.

Bis jetzt wurde der Ti_5Te_4 -Typ nur bei Chalkogeniden beschrieben^{6, 7}. Tab. 2 stellt die Vertreter mit Ti_5Te_4 -artiger Struktur zusammen. Auch die anderen Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Verwandtschaft der Arsenide und Antimonide zu den Chalkogeniden ausgeprägter ist als zu den Siliciden und Germaniden.

Herrn *G. Vinek* sei für seine maßgebliche Mitarbeit bei der Aufstellung des Programms zur Berechnung der Röntgenintensitäten herzlichst gedankt.

⁷ *K. Selte* und *A. Kjekshus*, Acta Chem. Scand. **17**, 2560 (1963). Diese Autoren erwähnen auch kurz die Verbindung Nb_5Sb_4 , ohne jedoch nähere Angaben darüber zu machen.